

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-287884**

(43)Date of publication of application : **10.10.2003**

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
C08F 20/18
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : **2003-013208**

(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **22.01.2003**

(72)Inventor : **KAMABUCHI AKIRA
YAMADA AIRI**

(30)Priority

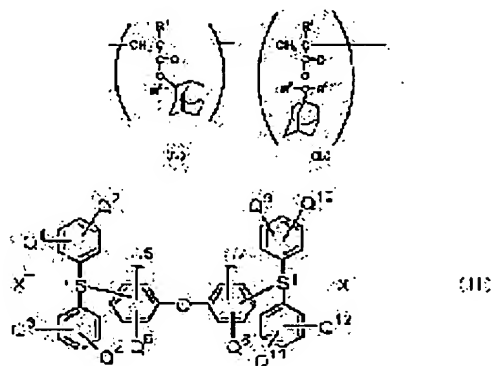
Priority number : **2002013851** Priority date : **23.01.2002** Priority country : **JP**

(54) CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemically amplified positive resist composition suitable for excimer laser lithography and ensuring well-balanced high sensitivity and good resist shape.

SOLUTION: The chemically amplified positive resist composition comprises a resin which has a polymerized unit having an acid-unstable group and is insoluble or slightly soluble itself in an aqueous alkali solution but becomes soluble in an aqueous alkali solution by the action of an acid, and a sulfonium salt, wherein the polymerized unit having an acid-unstable group is at least one selected from the group comprising the polymerized units represented by formula (Ia) and the polymerized units represented by formula (Ib), and the sulfonium salt is a sulfonium salt represented by formula (II). In the formula (Ia) and (Ib), R1 is methyl or H and R2-R4 are each a 1-6C alkyl. In the formula (II), Q1-Q12 are each H, hydroxyl, a 1-6C alkyl or a 1-6C alkoxy and X- is a counter ion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-287884
(P2003-287884A)

(43)公開日 平成15年10月10日(2003. 10. 10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーエムコード(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	C 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 i
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

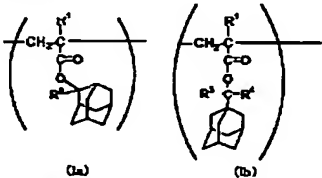
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21)出願番号	特願2003-13208(P2003-13208)	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成15年1月22日(2003. 1. 22)	(72)発明者	釜淵 明 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2002-13851(P2002-13851)	(72)発明者	山田 愛理 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平成14年1月23日(2002. 1. 23)	(74)代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

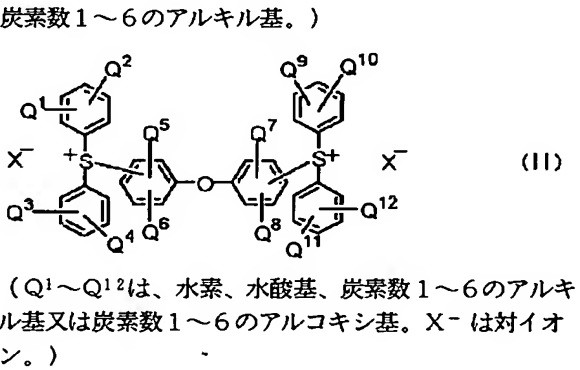
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】
【課題】エキシマレーザーリソグラフィに適し、バランスよく感度が高くレジスト形状が良い化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。
【解決手段】酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合単位が、下式 (I a) で示される重合単位及び (I b) で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、スルホニウム塩が下式 (I I) で示されるスルホニウム塩である化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



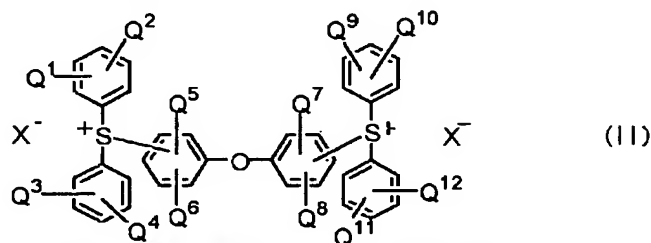
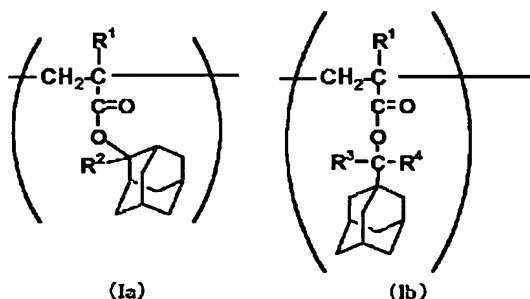
(R¹ はメチル基又は水素原子。R²、R³、R⁴ は、



(2) 003-287884 (P2003-287884A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合単位が、下式(Ia)で示される重合単位及び(Ib)で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、スルホニウム塩が下式(II)で示されるスルホニウム塩であることを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。 X^- は対イオンを表す。)

【請求項2】式(II)において、 X^- が BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 又は有機スルホナートイオンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】式(II)において、 X^- が、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状もしくは分岐状の含フッ素アルカンスルホナートイオン又は少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された環状の含フッ素シクロアルカンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項4】式(II)において、 X^- が、直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルカンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

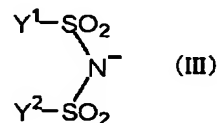
【請求項5】式(II)において、 X^- が、環状のパーフルオロシクロアルカンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項6】式(II)において、 X^- が、パーフルオロブタンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項7】式(II)において、 X^- が、パーフルオロオクタンスルホナートイオンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

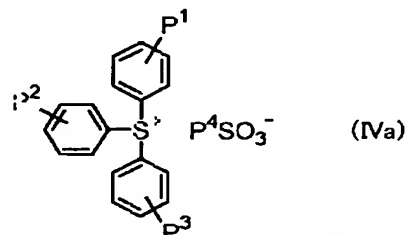
(式中、 R^1 はメチル基又は水素原子を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)

【請求項8】式(II)において、 X^- が、下式(III)で示されるアニオンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。



(式中、 Y^1 、 Y^2 は、互いに独立に、少なくとも1個のフッ素原子で置換された炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。)

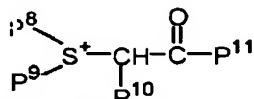
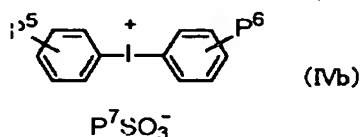
【請求項9】更に下式(IVa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩、下式(IVb)で示されるジフェニルヨードニウム塩及び下式(IVc)で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を含む請求項1～8のいずれかに記載の組成物。



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ

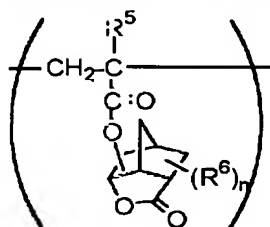
(3) 003-287884 (P2003-287884A)

基を表し、 $P^4SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。）



(式中、 P^8 、 P^9 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基、又は記載の S^+ とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の $-CH_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。 P^{10} が酸素原子を表し、 P^{11} が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又は P^{10} と P^{11} が隣接する $CHC(O)$ 基と一緒にあって2-オキシシクロアルキル基を表す。 $P^{12}SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)

【請求項10】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位



(式中、 R^5 、 R^6 は、互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 n は1～3の整数を表す。 R^6 が複数の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項12】樹脂がさらに2-ノルボルネンの重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位とを有する請求項1～11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項1～12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】さらに、界面活性剤を含有する請求項1～13のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のレジスト組成物に関する。

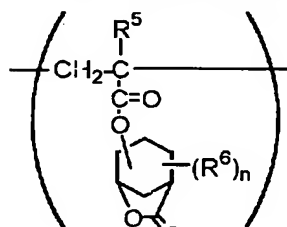
【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光

(式中、 P^5 、 P^6 は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)

の含有率が、10～80モル%である請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】樹脂がさらに、*p*-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、*m*-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシー- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、及び下式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合単位を含有する請求項1～10のいずれかに記載の組成物。



波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmの*g*線、波長365nmの*i*線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長157nmのF₂エキシマレーザーが有望視され、その後は波長13nm以下の軟X線(EUV)が光源として提案されている。

【0003】エキシマレーザー等の、*g*線、*i*線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、スルホニウム塩から露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられている(例えば特許文献1)。

【特許文献1】特開2000-275845号公報(第2頁、6～7頁、10～12頁)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の化学増幅型レジストでは、感度が高いものはレジスト形状が悪く、特に頭が丸くなり、逆にレジスト形状が良い

(4) 003-287884 (P2003-287884A)

ものは感度が低いという問題があった。また、解像度の高いものはレジスト形状が悪く、レジスト形状の良いものは解像度が悪いという問題があり、感度と解像度とレジスト形状のバランスに問題があった。

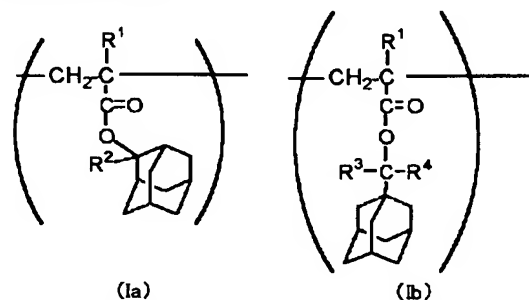
【0005】本発明の目的は、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適し、バランスよく感度が高くレジスト形状が良く、さらに解像度も高い化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、検討を加えた結果、特定の重合単位を有する樹脂と特定のスルホニウム塩を組み合わせて用いることにより、感度とレジスト形状がバランスよいレジスト組成物を見出し、本発明を完成した。

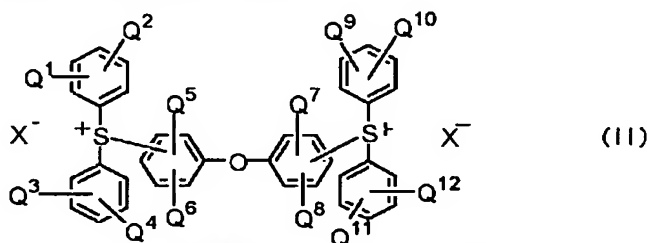
【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合

単位が、下式(Ia)で示される重合単位及び(Ib)で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、スルホニウム塩が下式(II)で示されるスルホニウム塩である化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。



(式中、R¹ はメチル基又は水素原子を表し、R²、R³、R⁴ はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)



(式中、Q¹～Q¹²は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。X⁻ は対イオンを表す。)

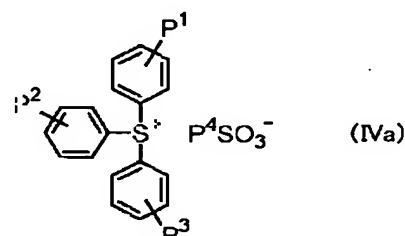
【0008】

【発明の実施の形態】

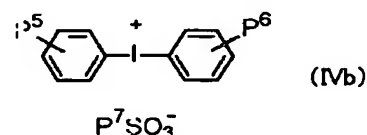
【0009】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、スルホニウム塩とを含有するレジスト組成物において、酸に不安定な基を持つ重合単位が、前記の式(Ia)及び(Ib)からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、スルホニウム塩が前記の式(II)で示されるスルホニウム塩であることを特徴とする。

【0010】化学増幅型のレジスト組成物に用いられる酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。本発明の組成物では、該酸発生剤として、前記式(II)で示されるスルホニウム塩を用い、さらに、特開平7-25846号公報や特開平7-252214号公報等に記載のものや、下式(IVa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩、下式(IVb)で示されるジフェニルヨード

ニウム塩及び下式(IVc)で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を併用することもできる。

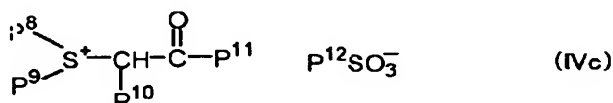


(式中、P¹～P³は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、P⁴SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)



(式中、P⁵、P⁶は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、P⁷SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)

(5) 003-287884 (P2003-287884A)



(式中、 P^8 、 P^9 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基、又は記載の S^+ とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。 P^{10} が水素原子を表し、 P^{11} が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又は P^{10} と P^{11} が隣接する $\text{CHC}(\text{O})$ 基と一緒にあって2-オキソシクロアルキル基を表す。 $\text{P}^{12}\text{SO}_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)

【0011】次に、本発明のレジスト組成物を構成する樹脂について説明する。該樹脂は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸の作用により、酸に不安定な基の一部が解裂し、それにより樹脂がアルカリ水溶液に可溶性となる。酸に不安定な基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでよい。

【0012】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-

(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

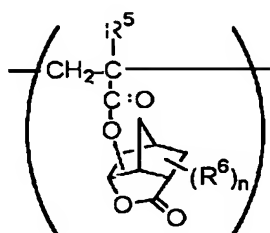
【0013】(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは、通常、2-アルキル-2-アダマンチノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0014】本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位の他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも可能である。含有し得る他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げることができる。ArF露光の場合は光吸収が大きくて好ましくはないが、KrF露光の場合は光吸収の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

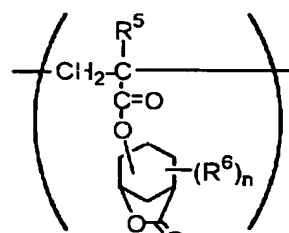
【0015】特に、本発明における樹脂において、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、m-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシー-γ-ブチロラクトンから導かれる重合単位、下式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンから導かれる重合単位などを共重合させることはレジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0016】

(6) 003-287884 (P2003-287884A)



(Va)



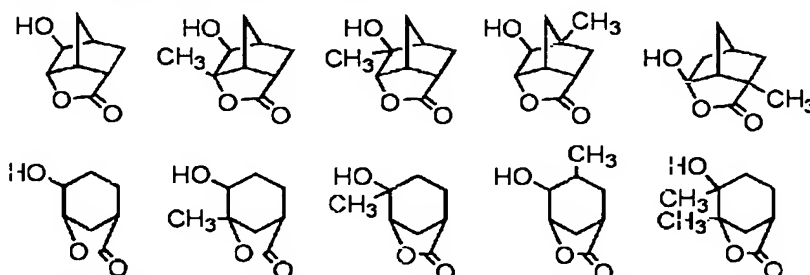
(Vb)

(式中、 R^5 、 R^6 は互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 n は1～3の整数を表す。 R^6 が複数の場合は、互いに同一でも異なっても良い。)

【0017】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。また、(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよいα-若しくはβ-ブチロラクトンにアクリル酸若しくはメタクリル酸を反応させるか、又は

ラクトン環がアルキルで置換されていてもよいα-若しくはβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンにアクリル酸ハライド若しくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

【0018】

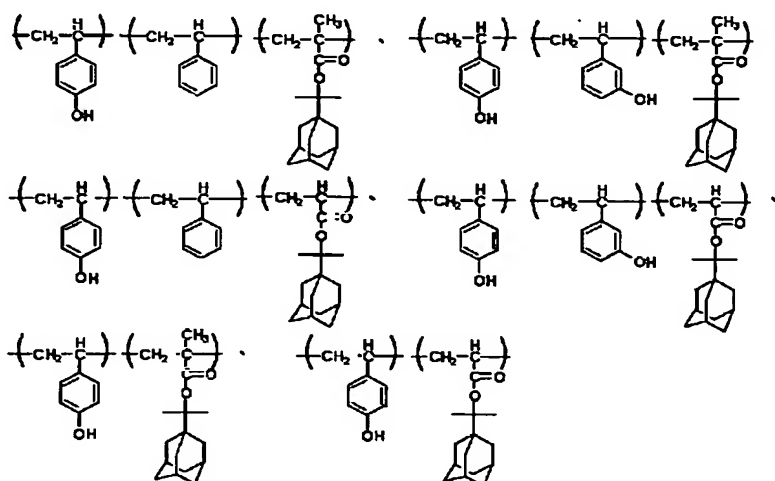


【0019】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、α-(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、β-(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。これらの重合単位はまたレジストの解像性の向上にも寄与する。

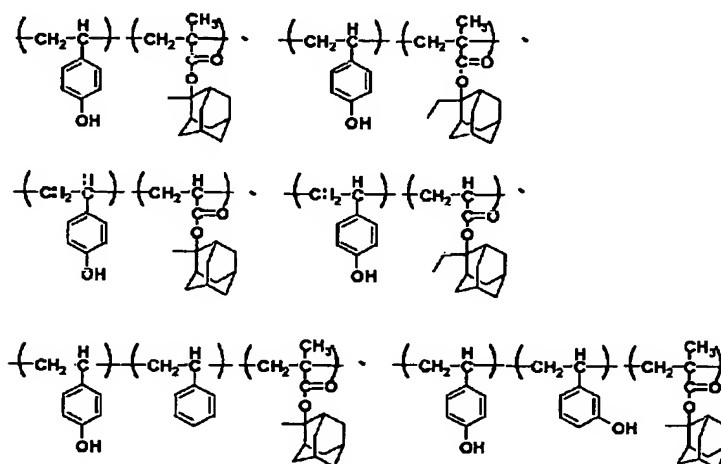
【0020】ここで、(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位に導くためのモノマーとしては、例えば、α-アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン、α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン、α-アクリロイロキシ-β、β-ジメチル-γ-ブチロラクトン、α-メタクリロイロキシ-β、β-ジメチル-γ-ブチロラクトン、α-アクリロイロキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトン、α-メタクリロイロキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトン、α-アクリロイロキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトン、α-メタクリロイロキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0021】KrFエキシマレーザー露光の場合は、本発明における樹脂の重合単位として、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いても十分な透過率を得ることができる。具体的には、本発明における樹脂として、p-又はm-ヒドロキシスチレン重合単位をさらに有する共重合樹脂が挙げられる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。本発明における樹脂として、以下に示されるような重合単位の組み合わせから得られる樹脂が挙げられる。

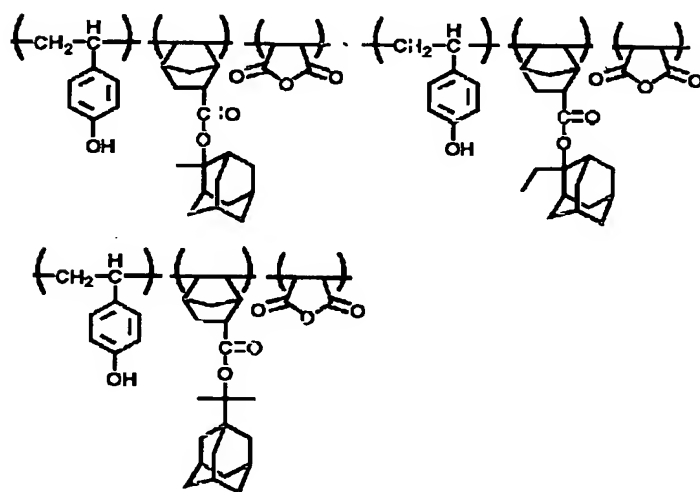
(7) 003-287884 (P2003-287884A)



【0022】



【0023】



【0024】これらの場合、酸に不安定な基としては、2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルを用いるほうが、ドライエッチング耐性の面で有利である。

【0025】また2-ノルボルネンの重合単位を含む樹

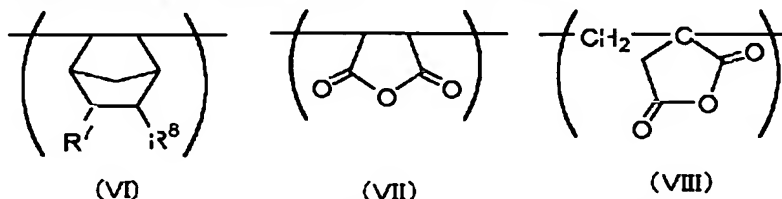
脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラ

(8) 003-287884 (P2003-287884A)

ジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2-ノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式(VI)で表すことができる。また脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水

マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成されるものであり、それぞれ式(VII)及び(VIII)で表すことができる。

【0026】



【0027】ここで、式(VI)中の R^7 及び R^8 は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOZ(Zはアルコール残基である)を表すか、又は R^7 と R^8 が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。 R^7 及び/又は R^8 がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。 R^7 及び/又は R^8 が基-COOZである場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、Zに相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、 R^3 及び/又は R^4 が-COOZで示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1,1,2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0028】また式(VI)で示される2-ノルボルネンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸- α -ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メ

チル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物など。

【0029】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、前記(Ia)及び(Ib)からなる群から選ばれた重合単位を樹脂全体の10~80モル%の範囲で含有するのが好ましく、15~80モル%となるようにするのがさらに好ましい。また、酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、脂環式ラクトンから導かれる式(Va)、(Vb)で示される重合単位、ヒドロキシルチレンから導かれる重合単位、2-ノルボルネンから導かれる式(VI)で示される重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である式(VII)で示される無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸から導かれる式(VII)で示される重合単位などを存在させる場合は、それらの合計が、樹脂全体のうち20~90モル%の範囲となるようにするのが好ましい。

【0030】なお、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【0031】次に、本発明におけるスルホニウム塩について説明する。本発明における式(II)で示されるスルホニウム塩において、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基である。該アルキル基及びアルコキ

(9) 003-287884 (P2003-287884A)

シ基は、炭素数3以上の場合には直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、などが挙げられ、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

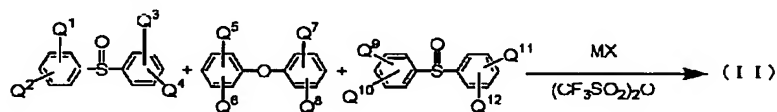
【0032】また、式(II)において、 X^- は、対イオンを表す。 X^- として、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 又は有機スルホナートが挙げられる。該有機スルホナートイオンとして、アルカンスルホナートイオン、芳香族スルホナートイオン、含フッ素アルカンスルホナートイオン、パーフルオロアルカンスルホナートイオン、イミダアニオン等が挙げられる。アルカンスルホナートイオン、含フッ素アルカンスルホナートイオン、パーフルオロアルカンスルホナートイオンにおける炭素骨格は、直鎖状でも分岐状でも環状でも良い。具体的には、 X^- として、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状もしくは分岐状の含フッ素アルカンスルホナートイオン又は環状の含フッ素シクロアルカンスルホナートイオンが挙げられる。また、 X^- として、直鎖状アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状のパーフルオロアルカンスルホナートイオン又は分岐状アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された分岐状のパーフルオロアルカンスルホナートイオンが挙げられる。また、 X^- として、全ての水素原子がフッ素原子で置換された環状のパーフルオロシクロアルカンスルホナートイオンが挙げられる。

【0033】具体的には、アルカンスルホナートイオンとして、メタンスルホナートイオン、カンファースルホ

ナートイオンが挙げられる。芳香族スルホナートイオンとして、ベンゼンスルホナートイオン、p-トルエンスルホナートイオン、トリイソプロピルベンゼンスルホナートイオンが挙げられる。含フッ素アルカンスルホナートイオンとして、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホナートイオン、1, 1-ジフルオロエタンスルホナートイオンが挙げられる。パーフルオロアルカンスルホナートイオンとして、トリフルオロメタンスルホナートイオン、パーフルオロブタンスルホナートイオン、パーフルオロオクタンスルホナートイオンが挙げられる。イミダアニオンとしては、トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダートイオン、パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダートイオン、トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]メタンスルホンアミダートイオン、パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダートイオンなどが挙げられる。これらの中で、パーフルオロアルカンスルホナートイオン、特にパーフルオロブタンスルホナートイオンが好ましい。

【0034】式(II)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、Chem. Pharm. Bull., Vol.29, 3753 (1981)の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとジフェニルエーテル系化合物と有機酸金属塩とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる次の反応スキームに従って製造することができる。

【0035】



【0036】式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、先に定義したとおりであり、Mはナトリウムやカリウム、銀又は水素等を表し、Xは先に定義したとおりである。

【0037】式(II)で示されるスルホニウム塩の具体的な例としては、次のような化合物を挙げることができる。(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(メタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ベンゼンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(p-トルエンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(カンファースルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(トリイソプロピルベンゼンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-

-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロブタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロオクタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス{トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート}、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス{パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート}、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス{パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート}、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス{トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)

(0003-287884 (P2003-287884A))

スルホニル]メタンスルホンアミダート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(テトラフルオロボレート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(ヘキサフルオロアルセナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(ヘキサフルオロアンチモナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(ヘキサフルオロホスファート)

【0038】(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジ(4-tertブチルフェニル)スルホニウムビス(トリフルオロメタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジ(4-tertブチルフェニル)スルホニウムビス(パーフルオロブタンスルホナート)、(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジ(p-トリル)スルホニウムビス(トリフルオロメタンスルホナート)、など。

【0039】次に、本発明において、トリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を表す式(IVa)、(IVb)、(IVc)において、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^9 及び P^{10} はそれぞれ、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。また式(IVa)及び(IVb)において、陰イオンを構成する $P^6SO_3^-$ 、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。ここで、 P^6 、 P^7 は、それぞれ独立に、炭素数1~12程度の有機基であれば良く、例えば炭素数1~8のパーフルオロアルキル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12の芳香族基、カンファー基であることができる。炭素数1~8のパーフルオロアルキル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12の芳香族基等の具体例としては、前記したものと同様のものが挙げられる。また式(IVc)において P^{11} 及び P^{12} は、それぞれ独立に、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基であればよく、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

【0040】式(IVa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩、式(IVb)で示されるジフェニルヨードニウム塩及び式(IVc)で示されるトリフェニルスルホニウム塩は、市販品があれば、それをそのまま用いることができるほか、常法に従って製造することも可能である。トリフェニルスルホニウム塩(IVa)の製法と

しては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol. 29, 3753 (1981)の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとベンゼン系化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる方法、特開平8-311018号公報の記載に準じて、相当するアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させてトリアリールスルホニウムハライドとした後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法などにより製造できる。また、式(IVa)中の P^1 、 P^2 及び/又は P^3 が水酸基である化合物は、上記特開平8-311018号公報の記載に準じて、ベンゼン環上にtert-ブトキシ基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理してtert-ブチル基を脱離させることにより製造できる。

【0041】また、ジフェニルヨードニウム塩(IVb)の製法としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., vol. 81, 342 (1959)の記載に準じて、ヨージル硫酸と相当するアリール化合物を反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法や、無水酢酸と発煙硝酸の混合液中にヨウ素とトリフルオロ酢酸を加えて得られる反応生成物と相当するアリール化合物を反応させた後目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法、特開平9-179302号公報の記載に準じて、相当するアリール化合物と無水酢酸、ヨウ素酸カリウムの混合物に濃硫酸を滴下して反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法などにより製造できる。また、トリフェニルスルホニウム塩(IVc)の製法としては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じイミド酸の金属塩と反応させる方法などにより製造できる。

【0042】式(IVa)、(IVb)、(IVc)に相当するトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0043】トリフェニルスルホニウムメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムエタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムメタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムエタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムト

(1) 03-287884 (P 2003-287884A)

リフルオロメタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ベンゼンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム カンファースルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム

【0044】ジフェニルヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム メタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム エタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホナート、

【0045】トリフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、トリ-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、トリ

フェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、トリ-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、

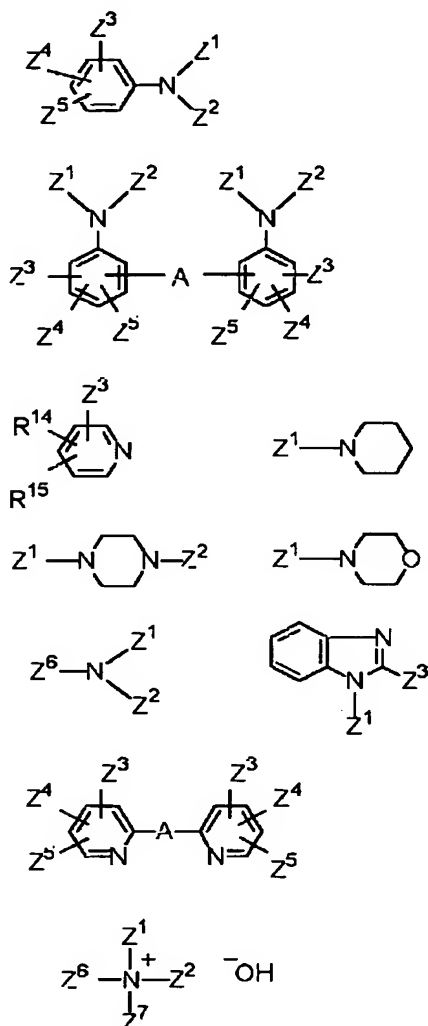
【0046】トリフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、トリ-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、

【0047】トリフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロブチル)スルホニル]メタンスルホンアミダートなど。

【0048】また、本発明の化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0049】

(図2) 103-287884 (P2003-287884A)



【0050】式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^7 は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。 Z^3 、 Z^4 及び Z^5 は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。 Z^6 は、

アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。また、 Z^1 ～ Z^7 において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0051】このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジベンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジベンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ピペリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジロキシ)エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルジスルフィド、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキッド、テトラブチルアンモニウム

(3) 103-287884 (P 2003-287884A)

ヒドロキシド、テトラ n -ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ n -オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げることができる。

【0052】さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0053】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9重量%、酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有することが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%の範囲で含有することが好ましい。この組成物は、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0054】本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよい。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせる用いることができる。

【0055】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像

液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

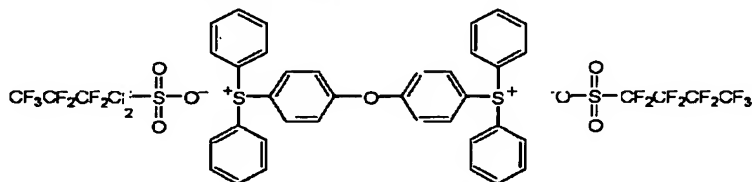
【0056】上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

【0057】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0058】酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成
フラスコにジフェニルスルホキシド23.77部、パーフルオロエタンスルホン酸36.14部、ジフェニルエーテル10部を仕込み、ここに無水トリフルオロ酢酸50.59部を滴下し、室温で16時間攪拌した。濃縮後クロホルム500部を加えた。ここにイオン交換水100部を加え洗浄を行った。その後70部まで濃縮し酢酸エチル50部を加え、ここにメチルターシャリーブチルエーテル200部を加えることで析出物を得た。この析出物を更に酢酸エチルに溶解し110部まで濃縮した。ここへメチルターシャリーブチルエーテル200部を加えることで析出したものを分別、乾燥することで目的物46.14部を得た。この化合物が次式で示される(オキシジ-4,1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウムビス(パーフルオロブタンスルホネート)であることを、NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0059】



【0060】 $^1\text{H-NMR}$ (クロホルム- d 、内部標準物質テトラメチルシラン)： δ (ppm) 7.53(d, J = 9.2 Hz, 4H); 7.75-7.87(m, 20H); 7.92(d, J = 8.9 Hz, 4H)

【0061】 $^{19}\text{F-NMR}$ (クロホルム- d 、外部標準

物質ヘキサフルオロベンゼン)： δ (ppm) -85.26(s, 6F); -119.66(s, 4F); -126.21(s, 4F); -130.52(s, 4F).

MS(ESI(+)) Spectrum)： m/z 270(2価のため)

(図4) 103-287884 (P2003-287884A)

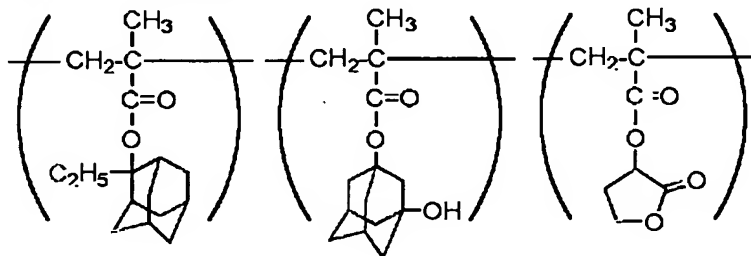
MS (ESI (-) Spectrum) : M- 299.0

【0062】樹脂合成例1 (樹脂A1の合成)

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比(20.0部:9.5部:7.3部)で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾ

ビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。

【0063】

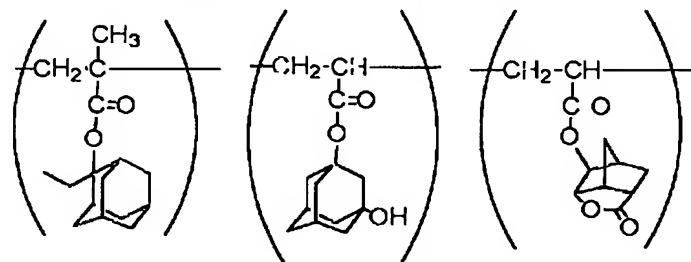


【0064】樹脂合成例2 (樹脂A2の合成)

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルとアクリル酸1-ノルボルナンラクトンを3:2:5のモル比(9.8部:5.9部:13.7部)で仕込み、全モノマーの2.6重量倍のジオキサンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー

量に対して3mol%添加し、87℃で約5時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる動作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約10600の共重合体を得た。この共重合体は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂A2とする。

【0065】

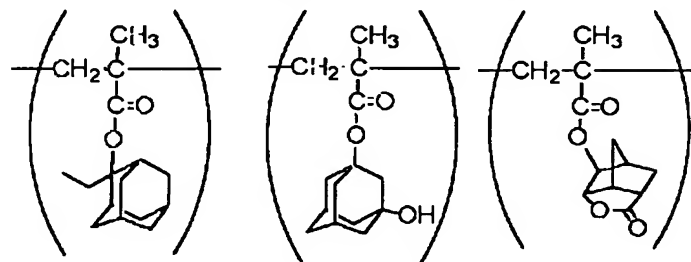


【0066】樹脂合成例3 (樹脂A3の合成)

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-メタクリロイロキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比2:1:1(11.2部:5.3部:5.0部)で仕込み、1,4-ジオキサン50部を加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノ

マー量に対して2モル%加えた後、85℃で約5時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返す、樹脂を精製したところ分子量約9300の共重合体を得た。この共重合体は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂A3とする。

【0067】



【0068】樹脂合成例4 (樹脂A4の合成)

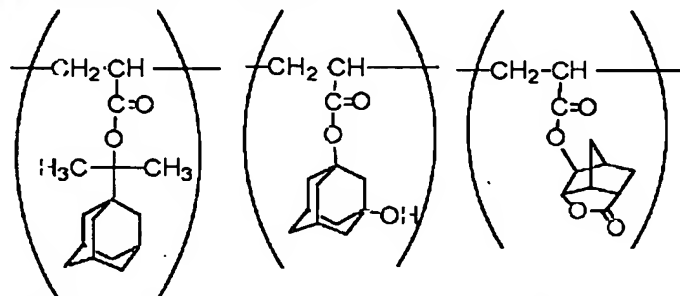
アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルメチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、アクリル酸1-ノルボルナンラクトンをモル比3:2:5

(9.7部:5.8部:13.6部)で仕込み、1,4-ジオキサン45.3部を加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して8モル%加えた後、85℃で約5時間加熱した。

(5) 103-287884 (P2003-287884A)

その後、反応マスを大量のメタノールに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返し、樹脂を精製したところ分子量約12800の共重合体を得た。この共重合体は、次式の各

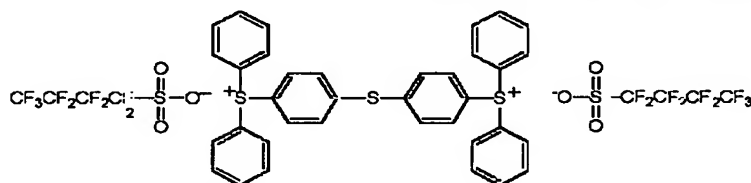
構造単位を有するものであり、これを樹脂A4とする。
【0069】



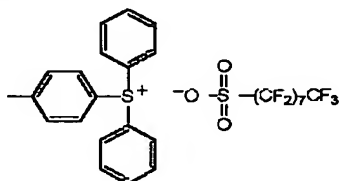
【0070】次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂のほか、以下に示す原料を用いてレジスト組成物を調製し、評価した。

【0071】＜酸発生剤＞

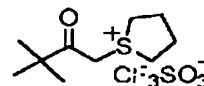
C1: (チオジ-4, 1-フェニレン) ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロブタンスルホナート)



C2: p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート



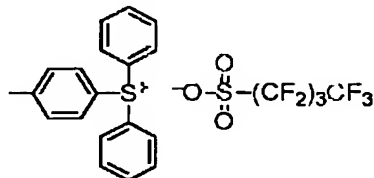
C4: 3, 3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホナート



＜クエンチャー＞

D1: 2, 6-ジイソプロピルアニリン

C3: p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート



＜溶剤＞

E1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57部
γ-ブチロラクトン 3部

E2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.5部
2-ヘプタノン 28.5部
γ-ブチロラクトン 3.0部

【0072】実施例及び比較例

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0073】樹脂 (10部 種類は表1記載)

酸発生剤 (種類及び量は表1記載)

クエンチャー (種類及び量は表1記載)

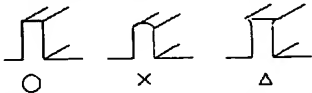
溶剤 (80部 種類は表1記載)

【0074】シリコンウェハにBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である“ARC-29A-8”を塗布して215℃、60秒の条件でバークすることによって厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が表中に記載の厚さになるようにスピコートした。レジスト液塗布後

(図 6) 1 0 3 - 2 8 7 8 8 4 (P 2 0 0 3 - 2 8 7 8 8 4 A)

は、ダイレクトホットプレート上にて、表中に記載の温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハ-に、ArFエキシマステッパ-〔株〕ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、σ=0.6〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表中に記載の温度で60秒間ポストエクスポージャーベ-ークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残る

パターンである。
【0075】実効感度1： 通常露光で0.18μmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。
実効感度2： 2／3輪帯露光で0.13μmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。
解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。



形状：実効感度でのラインアンドスペースパターンが1：1となるでの孤立ラインパターンのレジストのトップ形状を矩形であれば○、丸まっていれば×、T-トップ形状であればΔと表示した。

【0076】
【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	PB/PEB (℃)	塗布膜厚
実施例 1	A1	B1/0.15部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39μm
実施例 2	A1	B1/0.20部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39μm
実施例 3	A2	B1/0.36部	D1/0.015部	E2	140/110	0.30μm
実施例 4	A3	B1/0.36部	D1/0.015部	E2	140/130	0.30μm
実施例 5	A4	B1/0.36部	D1/0.017部	E2	140/110	0.30μm
比較例 1	A1	C1/0.15部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39μm
比較例 2	A1	C2/0.20部	D1/0.0075部	E1	130/130	0.39μm
比較例 3	A2	C2/0.20部 C4/0.50部	D1/0.015部	E2	130/110	0.25μm

【0077】

【表2】

例 No.	実効感度 1 (mJ/cm ²)	実効感度 2 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	形状
実施例 1	15.5		0.15	○
実施例 2	12.0		0.15	○
実施例 3		29.0	0.12	○
実施例 4		22.0	0.12	○
実施例 5		25.0	0.12	○
比較例 1	26.0		0.15	○
比較例 2	15.0		0.15	×
比較例 3		37.0	0.12	×

【0078】表2に示されるように、実施例のレジスト組成物は、比較例にくらべて感度が高く、レジスト形状のバランスが良好であり、解像度も高い。

【0079】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラ

(図 7) 103-287884 (P2003-287884A)

フィ用レジストとして好適であり、バランスよく、感度 が高く、レジスト形状が良く、さらに解像度も高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AB16 AC04 AC08
AD03 BE07 BE10 BG00 CB14
CB41 CC20 FA17
4J100 AB07Q AL08P AL08Q BA03Q
BA11Q BC09P BC09Q BC53Q
CA01 CA04 JA38